



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 22 008 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 J 5/04**  
C 08 L 97/00  
C 08 L 61/28  
B 32 B 1/08

⑳ Aktenzeichen: 100 22 008.8  
㉑ Anmeldetag: 5. 5. 2000  
㉒ Offenlegungstag: 15. 11. 2001

**DE 100 22 008 A 1**

㉑ Anmelder:  
Agrolinz Melamin GmbH, Linz, AT

㉒ Vertreter:  
Schinke, H., Dr.rer.nat. Dr.jur., Pat.-Anw., 06237  
Leuna

㉓ Erfinder:  
Rätzsch, Manfred, Prof. Dr., Kirchschlag, AT; Bucka,  
Hartmut, Dipl.-Ing., Eggendorf, AT

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Formmassen aus Holzpartikeln und Duroplast-Prepolymeren

⑤⑦ Formmassen aus Holzpartikeln und Duroplast-Prepolymeren, die aus 65 bis 95 Masse-% modifizierten Holzpartikeln, 5 bis 34,5 Masse-% Duroplast-Prepolymeren und 0,5 bis 10 Masse-% Thermoplasten, Elasten und/oder Wachsen bestehen, werden durch mehrstufige reaktive Compoundierung hergestellt, wobei Holzpartikel mit Thermoplasten, Elasten und/oder Wachsen imprägniert und getrocknet, in einem kontinuierlichen Knetter einer Behandlung mit Ammoniakgas unterzogen und mit Duroplast-Prepolymeren umgesetzt werden.  
Die Formmassen sind zur Herstellung von Halbzeugen und Formstoffen für einen Einsatz in der Bauindustrie und in der Möbelindustrie geeignet.

**DE 100 22 008 A 1**

[0001] Die Erfindung betrifft Formmassen aus Holzpartikeln und geringen Anteilen an Duroplast-Prepolymeren.

[0002] Formmassen aus Holzpartikeln und hohen Anteilen an Duroplast-Prepolymeren wie Holzmehl-gefüllte Phenolharzformmassen oder Holzmehl-gefüllte Melaminharzformmassen sind bekannt. Erfüllt das unbehandelte Holzmehl lediglich Füllstofffunktion, so müssen bei der Formmassenherstellung über 40 Masse% Duroplast-Prepolymere eingesetzt werden, um eine thermoplastische Verarbeitbarkeit sicherzustellen. Der hohe Duroplastanteil ist kostenintensiv und führt zu Formmassen hoher Dichte [D. Brooks, Brit. Plastics 30 (1957), 480].

[0003] Bekannt ist weiterhin, Holz durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid, oder Benzilylierung und nachfolgende Umsetzung mit Resorcin (Shiraishi, N., in: Wood and Cellulosic Chemistry, Marcel Dekker New York 1991, S. 861–881) oder durch Behandlung mit Ammoniak [Bariska, M., ACS Symp. Ser. 43 (1977), 326–347] zu plastifizieren. Diese Verfahren führen zwar zu thermisch verformbaren Holzformstoffen, durch Spritzguss oder Extrusion verarbeitbare Formmassen wurden jedoch nicht erzielt.

[0004] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, durch Spritzguss oder Extrusion verarbeitbare Formmassen auf Basis von modifizierten Holzpartikeln, auch aus Holzabfällen der Forstwirtschaft, mit möglichst geringem Anteil an Duroplast-Prepolymeren und ein technologisch einfaches Verfahren zu deren Herstellung zu entwickeln.

[0005] Die erfindungsgemäße Aufgabe wurde durch Formmassen aus

- a) 65 bis 95 Masse% modifizierten Holzpartikeln,
  - b) 5 bis 34,5 Masse% Prepolymeren von Melaminharzen und/oder Harnstoffharzen mit Molmassen-Zahlenmitteln von 200 bis 5000,
  - c) 0,5 bis 10 Masse% wasserlöslichen, in Wasser dispergierbaren und/oder in Wasser emulgierbaren Polymeren,
  - d) gegebenenfalls 0,5 bis 15 Masse% Füll- und/oder Verstärkungsstoffen und 0,1 bis 1 Masse% Verarbeitungshilfsmitteln,
- die durch eine mehrstufige reaktive Compoundierung hergestellt worden sind, wobei
- in der ersten Verfahrensstufe Holzpartikel mit wasserlöslichen, in Wasser dispergierbaren und/oder in Wasser emulgierbaren Polymeren, und gegebenenfalls Prepolymeren von Melaminharzen und/oder Harnstoffharzen, durch Imprägnierung und nachfolgende Trocknung auf einen Restwassergehalt von 0,5 bis 5 Masse% modifiziert wurden,
  - in der zweiten Verfahrensstufe die in der ersten Verfahrensstufe modifizierten Holzpartikel, gegebenenfalls unter Zusatz von 1 bis 30 Masse%, bezogen auf die modifizierten Holzpartikel, Alkenylacetaten der Formel  $R-C(=CH_2)-O-CO-CH_3$ , wobei R = H oder R = C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten, und/oder Phosphorylierungsmittel vom Typ C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylphosphite, Phosphorsäuredi-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylesterchloride, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylphosphate und/oder Mono-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylphosphate, in einem Durchlaufmischer einer Behandlung mit Ammoniakgas bis zu einer Ammoniakaufnahme von 5 bis 20 Masse%, bezogen auf die modifizierten Holzpartikel, gegebenenfalls nachfolgend einer Imprägnierung mit Prepolymeren von Melaminharzen und/oder Harnstoffharzen, unter Abtrennung eines

Wasser und Ammoniak enthaltenden Gemischs durch Entgasung unterzogen wurden,

- in der dritten Verfahrensstufe die in der zweiten Verfahrensstufe modifizierten Holzpartikel, gegebenenfalls unter Zusatz von Füll- und Verstärkungsstoffen sowie Verarbeitungshilfsmitteln, in einem kontinuierlichen Knetzer mit den Prepolymeren von Melaminharzen und/oder Harnstoffharzen homogenisiert, umgesetzt, vacuumentgast, und das Reaktionsprodukt ausgetragen und granuliert wurde,

wobei Prepolymere von Melaminharzen und/oder Harnstoffharzen in der ersten Verfahrensstufe nach Zusatz der wasserlöslichen, in Wasser dispergierbaren und/oder in Wasser emulgierbaren Polymeren und/oder in der zweiten Verfahrensstufe vor der Entgasung und/oder in der dritten Verfahrensstufe zugesetzt worden sind, gelöst.

[0006] Die Holzpartikel bestehen bevorzugt aus Nadel- oder Laubholzabfällen, auch aus forstwirtschaftlichen Abfällen, die als Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 0,2 bis 8 mm oder als Schnitzel oder Fasern einer Maximallänge bis 12 mm vorliegen. Zur Erzielung dieser Partikeldimensionen ist eine weitere Zerkleinerung der Abfälle in Hobelmühlen und ein Aussieben erforderlich.

[0007] Die Prepolymere von Melaminharzen und/oder Harnstoffharzen sind bevorzugt Prepolymere von Melamin-Formaldehyd-Harzen, Melamin-Phenol-Formaldehyd-Harzen, Harnstoff-Formaldehyd-Harzen und/oder Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harzen.

[0008] Die Prepolymere von Melamin-Formaldehyd-Harzen, Melamin-Phenol-Formaldehyd-Harzen und/oder Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harzen können als Melamin-komponente ebenfalls 0,1 bis 80 Masse% Melaminderivate und/oder Triazinderivate wie 2-(2-Hydroxyethyl-amino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2-(5-Hydroxy-3-oxa-pentylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(6-aminohexylamino)-1,3,5-triazin, 2,4-(Di-5-hydroxy-3-oxapentylamin)-6-methyl-1,3,5-triazin, Ammelin und/oder hydrophobisierte Melamin-Formaldehyd-Alkoholate von C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen enthalten.

[0009] Als Prepolymere von Harnstoffharzen können neben Harnstoff-Formaldehyd-Harzen ebenfalls Mischkondensate mit Phenolen, Säureamiden oder Sulfonsäureamiden eingesetzt werden.

[0010] In den Prepolymeren können gegebenenfalls 0,5 bis 50 mol% der Methylolgruppen im Prepolymer durch Umsetzung mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-aliphatischen Alkoholen wie Methanol, Ethanol oder iso-Butanol, Polyalkylenoxiden wie Polyethylenoxid oder Polypropylenoxid mit Molmassen von 500 bis 2500 und/oder C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-(Meth)acrylsäurehydroxyalkylestern wie Hydroxybutylacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat veräthert durch Umsetzung mit ungesättigten Säuren vom Typ Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid und/oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Carbonsäuren wie Laurinsäure, Stearinsäure oder Ölsäure verestert und/oder durch Umsetzung mit ungesättigten Säureamiden vom Typ Acrylamid oder Methacrylamid modifiziert sein.

[0011] In den Formmassen aus Holzpartikeln und Duroplast-Prepolymeren werden ebenfalls Prepolymere von Melaminharzen und/oder Harnstoffharzen bevorzugt, die 5 bis 50 Masse%, bezogen auf die Duroplast-Prepolymere, gekoppelte Blöcke an Polyacrylaten, nichtmodifizierten und/oder modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymeren, Polyester und/oder Alkydharzen enthalten. Die Ankopplung der Blöcke an Polyacrylaten, nichtmodifizierten und/oder modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymeren, Polyester und/oder Alkydharzen an die Prepolymere von Mela-

minharzen und/oder Harnstoffharzen kann durch polymeranaloge Umsetzung der in den Polyacrylaten, nichtmodifizierten und/oder modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymeren, Polyestern und/oder Alkydharzen enthaltenen funktionellen Gruppen mit den funktionellen Gruppen der Duroplast-Prepolymeren, durch radikalische Polymerisation der den Polyacrylaten oder Maleinsäureanhydrid-Copolymeren zugrundeliegenden Monomeren in Gegenwart der Duroplast-Prepolymere oder durch Herstellung der Duroplast-Prepolymeren in Gegenwart der Polyacrylate, nichtmodifizierten und/oder modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymeren, Polyester und/oder Alkydharze erfolgen.

**[0012]** Beispiele für geeignete Polyacrylate, die als Blöcke in die Duroplast-Prepolymere eingebaut sind, sind Methylmethacrylat/Ethylacrylat/2-Hydroxyethylmethacrylat/Methacrylsäure-Copolymere, Styren/Methylmethacrylat/Hydroxyethylmethacrylat/2-Ethylhexylacrylat-Copolymere oder Butylacrylat/Butylmethacrylat/Ethylhexylmethacrylat/Hydroxyethylmethacrylat/Methacrylsäure/Methylmethacrylatstyren-Copolymere.

**[0013]** Beispiele für geeignete Maleinsäureanhydrid-Copolymere, die als Blöcke in die Duroplast-Prepolymere eingebaut sind, sind Maleinsäureanhydrid-Styren-Copolymere, die gegebenenfalls mit Polyalkylenoxiden oder langkettigen Aminen modifiziert sind.

**[0014]** Beispiele für geeignete Polyester, die als Blöcke in die Duroplast-Prepolymere eingebaut sind, sind Polyester auf Basis Adipinsäure Isophthalsäure, Trimethylolpropan und Neopentylglycol, die mit Tetrachlorphthalsäure umgesetzt worden sind, oder Polyester auf Basis von Phthalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, 1,3-Butandiol und Ethylenglycol.

**[0015]** Beispiele für geeignete Alkydharze, die als Blöcke in die Duroplast-Prepolymere eingebaut sind, sind Alkydharze aus Isophthalsäure, Phthalsäure, Neopentylglycol, Trimethylolpropan und Kokosnussöl oder Alkydharze auf Basis von linearen und verzweigten Fettsäureglycidestern, Kokosnussölfettsäuren, Trimethylolpropan, Ethylenglycol, Phthalsäureanhydrid und Adipinsäureanhydrid.

**[0016]** Als wasserlösliche Polymere, die in den Formmassen aus Holzpartikeln und Duroplast-Prepolymeren enthaltenen sind, sind bevorzugt Polyvinylalkohol, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und/oder Carboxymethylcellulose geeignet.

**[0017]** Die in den Formmassen aus Holzpartikeln und Duroplast-Prepolymeren enthaltenen Wasser dispergierbaren bzw. in Wasser emulgierbaren Polymere sind Thermoplaste, Elastomere und/oder Wachse.

**[0018]** Als Thermoplaste werden Celluloseester, Celluloseether, Polyvinylacetat, Polyvinylpropionat, Polyacrylate, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Polypropylenoxid und/oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymere bevorzugt. Beispiele für modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere sind Copolymere, bei denen die Anhydridgruppe durch Amidierung und/oder Imidierung mit hydrophoben Kohlenwasserstoffsubstituenten oder durch Veresterung mit hydrophilen Polyethylenoxidsubstituenten modifiziert sind.

**[0019]** Bevorzugte in Wasser dispergierbare bzw. in Wasser emulgierbare Elaste sind Styren-Butadien-Kautschuke, Acrylatkautschuke, Polyurethane und/oder Fluorelastomere.

**[0020]** Bevorzugte Wachse sind Polyolefinoxidwachse wie Polyethylenwachsoxide oder Wachse auf Basis von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren.

**[0021]** Für Emulsionen zur Imprägnierung der Holzpartikel werden bevorzugt Polymere eingesetzt, die Formaldehyd-reaktive Gruppen wie Hydroxygruppen oder Amino-

gruppen besitzen.

**[0022]** Die wasserlöslichen, in Wasser dispergierbaren und/oder in Wasser emulgierbaren Polymere können während des Imprägnierungsvorgangs in der ersten Verfahrensstufe ebenfalls in situ gebildet werden, indem in der ersten Verfahrensstufe anstelle von Polymeren Mischungen aus ethylenisch ungesättigten Monomeren und thermisch zerfallenden Radikalbildnern zugesetzt werden, aus denen die wasserlöslichen, in Wasser dispergierbaren und/oder in Wasser emulgierbaren Polymere gebildet werden. Beispiele für geeignete ethylenisch ungesättigte Monomere sind Acrylamid, Vinylpyrrolidon, C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-(Meth)acrylsäureester und/oder Vinylacetat.

**[0023]** Beispiele für die in den erfindungsgemässen Formmassen gegebenenfalls enthaltenen Füllstoffe sind Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Kieselrde, Mikrohohlkugeln, Ruß, Talkum, Schichtsilikate wie Bentonite und/oder Wollastonit.

**[0024]** Beispiele für die in den erfindungsgemässen Formmassen gegebenenfalls enthaltenen Verstärkerstoffe sind Cellulosefasern, Flachs, Jute, Kenaf und/oder Glasfasern.

**[0025]** Beispiele für die in den erfindungsgemässen Formmassen gegebenenfalls enthaltenen Verarbeitungshilfsmittel sind Calciumstearat, Magnesiumstearat und/oder Wachse.

**[0026]** Die Formmassen aus Holzpartikeln und Duroplast-Prepolymeren werden erfindungsgemäss nach einem Verfahren hergestellt, bei dem die Formmassen aus

- a) 65 bis 95 Masse% modifizierten Holzpartikeln,
  - b) 5 bis 34,5 Masse% Prepolymeren von Melaminharzen und/oder Harnstoffharzen mit Molmassen-Zahlenmitteln von 200 bis 5000,
  - c) 0,5 bis 10 Masse% wasserlöslichen, in Wasser dispergierbaren und/oder in Wasser emulgierbaren Polymeren,
  - d) gegebenenfalls 0,5 bis 15 Masse% Füll- und/oder Verstärkungsstoffen und 0,1 bis 1 Masse% Verarbeitungshilfsmitteln,
- durch eine mehrstufige reaktive Compoundierung hergestellt werden, wobei

- in der ersten Verfahrensstufe Holzpartikel über eine Zellenradschleuse in einen kontinuierlichen Durchlauftrockner dosiert werden, in dem bei 80 bis 180°C und einer Verweilzeit von 2 bis 35 min die Holzpartikel durch Besprühen mit einer Lösung, Dispersion, oder Emulsion mit 0,5 bis 10 Masse% wasserlöslichen, in Wasser dispergierbaren und/oder in Wasser emulgierbaren Polymeren, und gegebenenfalls Prepolymeren von Melaminharzen und/oder Harnstoffharzen, durch Imprägnierung und Trocknung auf einen Restwassergehalt von 0,5 bis 5 Masse% unter Inertgasatmosphäre modifiziert werden,
- in der zweiten Verfahrensstufe die in der ersten Verfahrensstufe modifizierten Holzpartikel über eine Zellenradschleuse, gegebenenfalls unter Zusatz von 1 bis 30 Masse%, bezogen auf die modifizierten Holzpartikel, Alkenylacetaten der Formel R-C(=CH<sub>2</sub>)-O-CO-CH<sub>3</sub>, wobei R = H oder R = C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten, und/oder Phosphorylierungsmittel vom Typ C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylphosphite, Phosphorsäuredi-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-esterchloride, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylphosphate und/oder Mono-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylphosphate, in einem beheizbaren Durchlaufmischer mit Dosierstutzen für Ammoniakgas, Dosierstutzen für Prepolymere von Melaminharzen und/oder Harnstoffharzen und Stutzen für Vakuumgasung, bei 15 bis 140°C und nach einer Ver-

weilzeit von 0,5 bis 10 min einer Behandlung mit Ammoniakgas bei einem Druck von 0,3 bis 1,5 MPa bis zu einer Ammoniakaufnahme von 5 bis 20 Masse%, bezogen auf die modifizierten Holzpartikel, unter Abtrennung eines Wasser und Ammoniak enthaltenden Gemischs durch Entgasung unterzogen werden, wobei die Gesamtverweilzeit in der zweiten Verfahrensstufe 3 bis 20 min beträgt,

– in der dritten Verfahrensstufe die in der zweiten Verfahrensstufe modifizierten Holzpartikel, gegebenenfalls unter Zusatz von Füll- und Verstärkstoffen sowie Verarbeitungshilfsmitteln, über eine Zellenradschleuse in einen kontinuierlichen Knetter mit Dosiereinrichtung für Duroplast-Prepolymere dosiert und bei einer Verweilzeit von 3 bis 12 min mit den Prepolymeren von Melaminharzen und/oder Harnstoffharzen homogenisiert werden, die Reaktionsmischung bei Temperaturen im Bereich von 120 bis 200°C umgesetzt, und das Reaktionsprodukt vacuumentgast, ausgetragen und granuliert wird,

wobei Prepolymere von Melaminharzen und/oder Harnstoffharzen in der ersten Verfahrensstufe nach Zusatz der wasserlöslichen, in Wasser dispergierbaren und/oder in Wasser emulgierbaren Polymeren und/oder in der zweiten Verfahrensstufe vor der Entgasung und/ oder in der dritten Verfahrensstufe zugesetzt werden.

[0027] Bevorzugt erfolgt der Zusatz von Prepolymeren von Melaminharzen und/oder Harnstoffharzen ausschliesslich in der dritten Verfahrensstufe.

[0028] Der Feststoffgehalt der Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen von wasserlöslichen, in Wasser dispergierbaren und/oder in Wasser emulgierbaren Polymeren, die in der ersten Verfahrensstufe eingesetzt werden, liegt bevorzugt im Bereich von 20 bis 60 Masse%. Die Verweilzeit im kontinuierlichen Durchlauftrockner wird durch den Feststoffgehalt der Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen, die auf die Holzpartikel aufzubringende Konzentration der wasserlöslichen, in Wasser dispergierbaren und/oder in Wasser emulgierbaren Polymeren und die Manteltemperatur des kontinuierlichen Durchlauftrockners bestimmt. Hohe Verweilzeiten im Durchlauftrockner sind erforderlich, wenn hohe Polymerkonzentrationen auf die Holzpartikel bei einem niedrigen Feststoffgehalt der Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen und bei einer niedrigen Manteltemperatur des kontinuierlichen Durchlauftrockners aufgebracht werden. Zur Verhinderung einer oxidativen Schädigung der Holzpartikel während der Imprägnierung und Trocknung in der ersten Verfahrensstufe wird der kontinuierliche Durchlauftrockner mit Inertgasen wie Stickstoff oder Argon gespült.

[0029] Beispiele für die in der zweiten Verfahrensstufe gegebenenfalls eingesetzten Alkenylacetate der Formel  $R-C(=CH_2)-O-CO-CH_3$  sind Vinylacetat und Isopropenylacetat.

[0030] Beispiele für die in der zweiten Verfahrensstufe gegebenenfalls eingesetzten Phosphorylierungsmittel vom Typ  $C_1-C_4$ -Dialkylphosphite, Phosphorsäuredi- $C_1-C_4$ -alkylesterchloride, Di- $C_1-C_4$ -alkylphosphate und/oder Mono- $C_1-C_4$ -alkylphosphate sind Dimethylphosphit, Diethylphosphit, Phosphorsäurediethylesterchlorid, Thiophosphorsäurediethylesterchlorid und Di-2-(ethylhexyl)hydrogenphosphat.

[0031] Die Behandlung der mit emulgierbaren Thermoplasten beladenen Holzpartikel mit Ammoniakgas in der zweiten Verfahrensstufe erfolgt bevorzugt bei 0,3 bis 1,5 MPa beim Ausgangsdruck des Ammoniakdruckbehäl-

ters. Es ist von Vorteil, den Ammoniak aus dem Ammoniak-Wasser-Gemisch der Vakuumentgasung sorptiv rückzugewinnen. Die erforderliche Verweilzeit bzw. Ammoniakaufnahme wird durch das Massenverhältnis Holzpartikel/Duroplast-Prepolymere bestimmt. Niedrige Anteile an Duroplast-Prepolymeren erfordern eine hohe Ammoniak-Aufnahme und umgekehrt.

[0032] Die in der dritten Verfahrensstufe eingesetzten kontinuierlichen Knetter sind bevorzugt Doppelschneckenextruder mit L/D 32 bis 48 oder Einschneckenextruder mit Plungerschnecke.

[0033] Die Dosierung des Duroplast-Prepolymers in der ersten Verfahrensstufe nach Zusatz der wasserlöslichen, in Wasser dispergierbaren und/oder in Wasser emulgierbaren Polymeren und/oder in der zweiten Verfahrensstufe vor der Entgasung und/oder in der dritten Verfahrensstufe erfolgt bevorzugt aus einem Vorratsbehälter, dem eine Duroplast-prepolymersynthesestation vorgelagert ist.

[0034] Die eingesetzten Melaminharz-Prepolymere werden durch Polykondensation von Melamin mit Formaldehyd und/oder Mischungen aus 20 bis 99,9 Masse% Melamin und 0,1 bis 80 Masse% Melaminderivaten und/oder Triazinderivaten, gegebenenfalls unter Zusatz von 0,1 bis 10 Masse%, bezogen auf die Summe von Melamin, Melaminderivaten und Triazinderivaten, an Phenolen, mit 30% bis 40% wässrigem Formaldehyd in Kondensationsrührkesseln bei 60 bis 100°C hergestellt, wobei das Molverhältnis Melamin/Formaldehyd bzw. Melamin + Melaminderivat bzw. Triazinderivat/Formaldehyd bevorzugt 1 : 2,5 bis 1 : 5,5 beträgt.

[0035] Für die Herstellung von Harnstoff-Formaldehyd-Prepolymeren liegt das bevorzugte Molverhältnis Harnstoff zu Formaldehyd bei 1 : 1,4 bis 1 : 1,6.

[0036] Die erfindungsgemässen Formmassen sind insbesondere zur Herstellung von Spritzgussteilen oder von durch Extrusion hergestellten Halbzeugen oder Formstoffen geeignet. Bevorzugte Massetemperaturen bei der Extrusionsverarbeitung liegen im Bereich von 145 bis 190°C und bei der Spritzgussverarbeitung im Bereich von 160 bis 210°C. Günstig sind Verarbeitungsmaschinen mit Vacuumentgasung.

[0037] Die aus den Formmassen hergestellten Halbzeuge und Formstoffe in Form von Platten, Profilen, Hohlprofilen und Rohren sind insbesondere für einen Einsatz in der Bauindustrie wie Abdeckungen oder Teile von Lüftungsanlagen und/oder in der Möbelindustrie geeignet.

[0038] Vor der Verarbeitung durch Extrusion oder Spritzguss können den Formmassen Härtungsbeschleuniger durch Auftrommeln zugesetzt werden. Geeignete Härtungsbeschleuniger sind p-Toluolsulfonsäure, Oxalsäure, Methylpyrophosphate, Phthalsäure und/oder Maleinsäure.

[0039] Die Formgebung zu Platten, Profilen, Hohlprofilen und Rohren kann ebenfalls direkt nachfolgend der dritten Verfahrensstufe erfolgen, indem die Formmasse aus dem kontinuierlichen Knetter durch ein Formwerkzeug extrudiert und als Halbzeug abgezogen wird.

[0040] Beispielhaft wird das Verfahrensschema zur Herstellung von Formmassen aus Holzpartikeln und Duroplast-Prepolymeren durch mehrstufige reaktive Compoundierung in Zeichnung 1 dargestellt, dabei bedeuten:

#### Bezugszeichenliste

- 1 kontinuierlicher Durchlauftrockner
- 2 Silo für Holzpartikel mit Dosierbandwaage und Zellenradschleuse
- 3 Dosierstutzen für Inertgas
- 4 Vorratsgefäß mit Dosierpumpe für wasserlösliche, in Wasser dispergierbare und/ oder in Wasser emulgierbare Po-

lymere

**5** Dosierstutzen für Duroplast-Prepolymere

**6** Entgasungsstutzen

**7** Dosierstutzen für Alkenylacetate und/oder Phosphorylierungsmittel

**8** Kontinuierlicher Durchlaufmischer

**9** Dosierstutzen mit Druckregler für Ammoniakgas

**10** Dosierstutzen für Duroplast-Prepolymere

**11** Stutzen für Vacuumentgasung

**12** Dosiereinrichtung für Füllstoffe, Verstärkerstoffe und 10 Verarbeitungshilfsmittel

**13** Duroplastprepolymersynthesestation

**14** Vorratsbehälter für Duroplast-Prepolymere

**15** Kontinuierlicher beheizbarer Knetter

**16** Dosierstutzen für Duroplast-Prepolymere

**17** Stutzen für Vacuumentgasung

**18** Granulator

[0041] Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele erläutert:

#### Beispiel 1

[0042] In einer Versuchseinrichtung nach dem Verfahrensschema von Zeichnung 1 werden aus dem Silo (2) Kiefernholzpartikel aus forstwirtschaftlichen Abfällen, die mittels einer Hobelmühle mit Siebeinrichtung auf einen mittleren Partikeldurchmesser von 3,5 mm feinerzkleinert wurden, über eine Dosierbandwaage mit 3,2 kg/h durch eine Zellenradschleuse in den kontinuierlichen Durchlauftrockner (1) dosiert. Der Durchlauftrockner wird über den Stutzen (3) mit Stickstoff gespült, der in einem Dampf-beheizten Wärmetauscher auf 120°C vorgewärmt ist. Die Manteltemperatur am Eingang des Durchlauftrockners beträgt 150°C und am Ausgang des Durchlaufmischers 75°C. Aus dem Vorratsgefäß für wasserlösliche, in Wasser dispergierbare und/oder in Wasser emulgierbare Polymere (4) wird mit 0,140 kg/h eine Polyacrylat-Emulsion (Butylacrylat-Hydroxyethylacrylat-Acrylsäure-Copolymer 64 : 32 : 4; Feststoffgehalt 25 Masse%) in den Durchlauftrockner dosiert. Die Verweilzeit der Holzpartikel im Durchlauftrockner beträgt 17 min. Eine aus dem Entgasungsstutzen (6) gezogene Analysenprobe besitzt einen Polyacrylatgehalt von 1,1 Masse% und einen Restwassergehalt von 1,5 Masse%.

[0043] Die mit dem Polyacrylat imprägnierten getrockneten Kiefernholzpartikel werden über eine Zellenradschleuse in einen beheizbaren kontinuierlichen Durchlaufmischer (8) mit Dosierstutzen für gasförmige Medien und Entgasungsstutzen, Manteltemperatur 60/100/ 125°C, überführt. Über den Dosierstutzen mit Druckregler (9) wird Ammoniakgas mit 0,7 MPa in den kontinuierlichen Durchlaufmischer dosiert. Das desorbierte Wasser und das überschüssige Ammoniakgas wird über den Stutzen (11) durch Vacuumentgasung abgetrennt und Ammoniak sorptiv zurückgewonnen. Eine aus dem Vacuumentgasungsstutzen (11) gezogenen Analysenprobe ergab einen Ammoniakgehalt der modifizierten Kiefernholzpartikel von 12 Masse%.

[0044] Die ausgetragenen modifizierten Kiefernholzpartikel werden über eine Zellenradschleuse in einen nachgeschalteten Werner & Pfleiderer Doppelschneckenextruder (15) ZSK 30, L/D = 42, mit Dosierstutzen für Duroplast-Prepolymere (16) und Vacuumentgasung (17), Temperaturprofil 120/135/155/170/170/180/170/190/180°C, überführt. Aus dem Vorratsgefäß für Duroplast-Prepolymere (14) wird ein Melamin-Phenol-Formaldehyd-Prepolymer ( $M_n$ 450) mit 0,5 kg/h dosiert. Das Melamin-Phenol-Formaldehyd-Prepolymer war in der Duroplastprepolymersynthesestation durch Kondensation von Melamin/Phenol/Formal-

dehyd (30%) im Molverhältnis 0,8 : 0,2 : 3,2 bei 80°C/2,5 Std. hergestellt worden. Das Reaktionsgemisch wird über den Entgasungsstutzen (17) vacuumentgast, ausgetragen und granuliert.

**5** [0045] Durch Spritzguss hergestellte Prüfkörper besitzen folgende Eigenschaften:

Zugfestigkeit: 40 MPa

Biegefestigkeit: 62 MPa

Biege-E-Modul: 3400 MPa

#### Beispiel 2

[0046] In einer Versuchseinrichtung nach dem Verfahrensschema von Zeichnung 1 werden aus dem Silo (2) Fichtenholzpartikel aus forstwirtschaftlichen Abfällen, die mittels einer Hobelmühle mit Siebeinrichtung auf einen mittleren Partikeldurchmesser von 4,2 mm feinerzkleinert wurden, über eine Dosierbandwaage mit 2,9 kg/h durch eine Zellenradschleuse in den kontinuierlichen Durchlauftrockner (1) dosiert. Der Durchlauftrockner wird über den Stutzen (3) mit Stickstoff gespült, der in einem Dampf-beheizten Wärmetauscher auf 110°C vorgewärmt ist. Die Manteltemperatur am Eingang des Durchlauftrockners beträgt 145°C und am Ausgang des Durchlauftrockners 80°C. Aus dem Vorratsgefäß für wasserlösliche, in Wasser dispergierbare und/oder in Wasser emulgierbare Polymere (4) wird mit 0,130 kg/h eine Polyvinylalkohol-Emulsion (Feststoffgehalt 45 Masse%) in den Durchlauftrockner dosiert. Die Verweilzeit der Holzpartikel im Durchlauftrockner beträgt 14 min. Eine aus dem Entgasungsstutzen (6) gezogene Analysenprobe besitzt einen Polyvinylalkohol-Gehalt von 2,0 Masse% und einen Restwassergehalt von 1,2 Masse%.

[0047] Die mit Polyvinylalkohol imprägnierten getrockneten Fichtenholzpartikel werden über eine Zellenradschleuse nach Eindosierung von Isopropenylacetat mit 0,85 kg/h in einen kontinuierlichen Durchlaufmischer (8) mit Dosierstutzen für gasförmige Medien (9) und Entgasungsstutzen, Manteltemperatur 80/110/130°C, überführt. Über den Dosierstutzen mit Druckregler (9) wird Ammoniakgas mit 0,7 MPa in den Extruder dosiert. Das desorbierte Wasser und die nicht umgesetzten Reaktanten und flüchtigen Reaktionsprodukte werden über den Stutzen (11) durch Vacuumentgasung abgetrennt und Ammoniak sorptiv zurückgewonnen. Eine aus dem Vacuumentgasungsstutzen (11) gezogenen Analysenprobe ergab einen Ammoniakgehalt der modifizierten Fichtenholzpartikel von 16 Masse%.

[0048] Die ausgetragenen modifizierten Fichtenholzpartikel werden über eine Zellenradschleuse in einen nachgeschalteten Werner & Pfleiderer Doppelschneckenextruder (15) ZSK 30, L/D = 42, mit Dosierstutzen für flüssige Medien (16) und Vacuumentgasung (17), Temperaturprofil 120/135/155/170/175/180/180/190/180°C, überführt. Gleichzeitig werden in den Extruder 10 Masse%, bezogen auf die Holzpartikel, Glasfasern und 1 Masse%, bezogen auf die Holzpartikel, Calciumstearat über die Dosiereinrichtung (12) dosiert. Aus dem Vorratsgefäß für Duroplast-Prepolymere (14) wird ein Harnstoff-Melamin-Formaldehyd-Prepolymer ( $M_n$  = 650) mit 1,3 kg/h dosiert. Das Harnstoff-Melamin-Formaldehyd-Prepolymer war in der Duroplastprepolymersynthesestation durch Kondensation von Harnstoff/Melamin/Formaldehyd (25%) im Molverhältnis 0,3 : 0,8 : 2,8 bei 85°C/2,5 Std. hergestellt worden. Das Reaktionsgemisch wird über den Entgasungsstutzen (17) vacuumentgast, ausgetragen und granuliert.

**65** [0049] Auf die Formmassenpartikel wird im Taumelmischer 0,1 Masse% Phthalsäure aufgetrommelt und die Formmassenpartikel durch Spritzguss bei einer Masstemperatur von 200°C zu Prüfstäben verarbeitet. Die Prüfstäbe

besitzen folgende Eigenschaften:

Zugfestigkeit: 65 MPa

Biegefestigkeit: 80 MPa

Biege-E-Modul: 7200 MPa

#### Patentansprüche

1. Formmassen aus Holzpartikeln und Duroplast-Prepolymeren, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Formmassen aus
  - a) 65 bis 95 Masse% modifizierten Holzpartikeln,
  - b) 5 bis 34,5 Masse% Prepolymeren von Melaminharzen und/oder Harnstoffharzen mit Molmassen-Zahlenmitteln von 200 bis 5000,
  - c) 0,5 bis 10 Masse% wasserlöslichen, in Wasser dispergierbaren und/oder in Wasser emulgierbaren Polymeren,
  - d) gegebenenfalls 0,5 bis 15 Masse% Füll- und/oder Verstärkungsstoffen und 0,1 bis 1 Masse% Verarbeitungshilfsmitteln,
 durch eine mehrstufige reaktive Compoundierung hergestellt worden sind, wobei
  - in der ersten Verfahrensstufe Holzpartikel mit wasserlöslichen, in Wasser dispergierbaren und/oder in Wasser emulgierbaren Polymeren, und gegebenenfalls Prepolymeren von Melaminharzen und/oder Harnstoffharzen, durch Imprägnierung und nachfolgende Trocknung auf einen Restwassergehalt von 0,5 bis 5 Masse% modifiziert wurden,
  - in der zweiten Verfahrensstufe die in der ersten Verfahrensstufe modifizierten Holzpartikel, gegebenenfalls unter Zusatz von 1 bis 30 Masse%, bezogen auf die modifizierten Holzpartikel, Alkenylacetaten der Formel  $R-C(=CH_2)-O-CO-CH_3$ , wobei  $R = H$  oder  $R = C_1-C_4$ -Alkyl bedeuten, und/oder Phosphorylierungsmittel vom Typ  $C_1-C_4$ -Dialkylphosphite, Phosphorsäuredi- $C_1-C_4$ -alkyl-esterchloride, Di- $C_1-C_4$ -alkylphosphate und/oder Mono- $C_1-C_4$ -alkylphosphate, in einem Durchlaufmischer einer Behandlung mit Ammoniakgas bis zu einer Ammoniakaufnahme von 5 bis 20 Masse%, bezogen auf die modifizierten Holzpartikel, gegebenenfalls nachfolgend einer Imprägnierung mit Prepolymeren von Melaminharzen und/oder Harnstoffharzen, unter Abtrennung eines Wasser und Ammoniak enthaltenden Gemischs durch Entgasung unterzogen wurden,
  - in der dritten Verfahrensstufe die in der zweiten Verfahrensstufe modifizierten Holzpartikel, gegebenenfalls unter Zusatz von Füll- und Verstärkerstoffen sowie Verarbeitungshilfsmitteln, in einem kontinuierlichen Kneten mit den Prepolymeren von Melaminharzen und/oder Harnstoffharzen homogenisiert, umgesetzt, vacuumentgast, und das Reaktionsprodukt ausgelesen und granuliert wurde,
  - wobei Prepolymere von Melaminharzen und/oder Harnstoffharzen in der ersten Verfahrensstufe nach Zusatz der wasserlöslichen, in Wasser dispergierbaren und/oder in Wasser emulgierbaren Polymeren und/oder in der zweiten Verfahrensstufe vor der Entgasung und/oder in der dritten Verfahrensstufe zugesetzt worden sind.
2. Formmassen aus Holzpartikeln und Duroplast-Prepolymeren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Holzpartikel aus Nadel- oder Laubholzabfällen bestehen, die als Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 0,2 bis 8 mm oder als Schnitzel oder Fasern einer Maximallänge bis 12 mm vorliegen.
3. Formmassen aus Holzpartikeln und Duroplast-Pre-

polymeren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Prepolymere von Melaminharzen und/oder Harnstoffharzen Prepolymere von Melamin-Formaldehyd-Harzen, Melamin-Phenol-Formaldehyd-Harzen, Harnstoff-Formaldehyd-Harzen und/oder Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harzen sind, bei denen gegebenenfalls 0,5 bis 50 mol% der Methylolgruppen im Prepolymer durch Umsetzung mit  $C_1$ - bis  $C_4$ -aliphatischen Alkoholen, Polyalkylenoxiden mit Molmassen von 500 bis 2500 und/oder  $C_5-C_{12}$ -(Meth)acrylsäurehydroxyalkylestern veräthert, durch Umsetzung mit ungesättigten Säuren vom Typ Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid und/oder  $C_{12}-C_{18}$ -Carbonsäuren verestert und/oder durch Umsetzung mit ungesättigten Säureamiden vom Typ Acrylamid oder Methacrylamid modifiziert worden sind.

4. Formmassen aus Holzpartikeln und Duroplast-Prepolymeren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Prepolymere von Melaminharzen und/oder Harnstoffharzen Prepolymere sind, die 5 bis 50 Masse%, bezogen auf die Duroplast-Prepolymere, gekoppelte Blöcke an Polyacrylaten, nichtmodifizierten und/oder modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymeren, Polyester und/oder Alkydharzen enthalten.

5. Formmassen aus Holzpartikeln und Duroplast-Prepolymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserlöslichen Polymere Polyvinylalkohol, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und/oder Carboxymethylcellulose sind.

6. Formmassen aus Holzpartikeln und Duroplast-Prepolymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die in Wasser dispergierbaren bzw. in Wasser emulgierbaren Polymere Thermoplaste, bevorzugt Celluloseester, Celluloseether, Polyvinylacetat, Polyvinylpropionat, Polyacrylate, modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Polypropylenoxid und/oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Elaste, bevorzugt Styren-Butadien-Kautschuke, Acrylatkautschuke, Polyurethane und/oder Fluorelastomere und/oder Wachse, bevorzugt Polyolefinoxidatwachse oder Wachse auf Basis von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren oder teilverseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren sind.

7. Verfahren zur Herstellung von Formmassen aus Holzpartikeln und Duroplast-Prepolymeren, dadurch gekennzeichnet, dass die Formmassen aus

- a) 65 bis 95 Masse% modifizierten Holzpartikeln,
- b) 5 bis 34,5 Masse% Prepolymeren von Melaminharzen und/oder Harnstoffharzen mit Molmassen-Zahlenmitteln von 200 bis 5000,
- c) 0,5 bis 10 Masse% wasserlösliche, in Wasser dispergierbare und/oder in Wasser emulgierbare Polymere
- d) gegebenenfalls 0,5 bis 15 Masse% Füll- und/oder Verstärkungsstoffen und 0,1 bis 1 Masse% Verarbeitungshilfsmitteln,

durch eine mehrstufige reaktive Compoundierung hergestellt werden wobei

in der ersten Verfahrensstufe Holzpartikel über eine Zellenradschleuse in einen kontinuierlichen Durchlauf-trockner dosiert werden, in dem bei 80 bis 180°C und einer Verweilzeit von 2 bis 35 min die Holzpartikel durch Besprühen mit einer Lösung, Dispersion, oder Emulsion mit 0,5 bis 10 Masse% wasserlöslichen, in Wasser dispergierbaren und/oder in Wasser emulgierbaren Polymeren, und gegebenenfalls Prepolymeren

von Melaminharzen und/oder Harnstoffharzen, durch Imprägnierung und Trocknung auf einen Restwassergehalt von 0,5 bis 5 Masse% unter Inertgasatmosphäre modifiziert werden,

in der zweiten Verfahrensstufe die in der ersten Verfahrensstufe modifizierten Holzpartikel über eine Zellenrad-  
schleuse, gegebenenfalls unter Zusatz von 1 bis 30  
Masse%, bezogen auf die modifizierten Holzpartikel,  
Alkenylacetaten der Formel  $R-C(=CH_2)-O-CO-CH_3$ ,  
wobei  $R = H$  oder  $R = C_1-C_4$ -Alkyl bedeuten, und/oder  
Phosphorylierungsmittel vom Typ  $C_1-C_4$ -Dialkylphos-  
phite, Phosphorsäuredi- $C_1-C_4$ -alkyl-esterchloride, Di-  
 $C_1-C_4$ -alkylphosphate und/oder Mono- $C_1-C_4$ -alkyl-  
phosphate, in einem beheizbaren Durchlaufmischer mit  
Dosierstutzen für Ammoniakgas, Dosierstutzen für  
Prepolymere von Melaminharzen und/oder Harnstoff-  
harzen und Stutzen für Vacuumentgasung, bei 15 bis  
140°C und nach einer Verweilzeit von 0,5 bis 10 min  
einer Behandlung mit Ammoniakgas bei einem Druck  
von 0,3 bis 1,5 MPa bis zu einer Ammoniakaufnahme  
von 5 bis 20 Masse%, bezogen auf die modifizierten  
Holzpartikel, unter Abtrennung eines Wasser und Am-  
moniak enthaltenden Gemischs durch Entgasung un-  
terzogen werden, wobei die Gesamtverweilzeit in der  
zweiten Verfahrensstufe 3 bis 20 min beträgt,

in der dritten Verfahrensstufe die in der zweiten Ver-  
fahrensstufe modifizierten Holzpartikel, gegebenen-  
falls unter Zusatz von Füll- und Verstärkerstoffen so-  
wie Verarbeitungshilfsmitteln, über eine Zellenrad-  
schleuse in einen kontinuierlichen Knetter mit Dosier-  
einrichtung für Duroplast-Prepolymere dosiert und bei  
einer Verweilzeit von 3 bis 12 min mit den Prepolyme-  
ren von Melaminharzen und/oder Harnstoffharzen ho-  
mogenisiert werden, die Reaktionsmischung bei Tem-  
peraturen im Bereich von 120 bis 200°C umgesetzt,  
und das Reaktionsprodukt vacuumentgast, ausgetragen  
und granuliert wird,

wobei Prepolymere von Melaminharzen und/oder  
Harnstoffharzen in der ersten Verfahrensstufe nach Zu-  
satz der wasserlöslichen, in Wasser dispergierbaren  
und/oder in Wasser emulgierbaren Polymeren und/oder  
in der zweiten Verfahrensstufe vor der Entgasung und/  
oder in der dritten Verfahrensstufe zugesetzt werden.

8. Verfahren zur Herstellung von Formmassen aus  
Holzpartikeln und Duroplast-Prepolymeren nach An-  
spruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatz von  
Prepolymeren von Melaminharzen und/oder Harnstoff-  
harzen ausschliesslich in der dritten Verfahrensstufe er-  
folgt.

9. Verfahren zur Herstellung von Formmassen aus  
Holzpartikeln und Duroplast-Prepolymeren nach An-  
spruch 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Do-  
sierung des Duroplast-Prepolymers in der ersten Ver-  
fahrensstufe nach Zusatz der wasserlöslichen, in Was-  
ser dispergierbaren und/oder in Wasser emulgierbaren  
Polymeren und/oder in der zweiten Verfahrensstufe vor  
der Entgasung und/oder in der dritten Verfahrensstufe  
bevorzugt aus einem Vorratsbehälter, dem eine Duro-  
plastprepolymersynthesestation vorgelagert ist, erfolgt.

10. Verwendung von Formmassen nach einem oder  
mehreren der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von  
Spritzgussteilen oder von durch Extrusion hergestell-  
ten Halbzeugen oder Formstoffen, bevorzugt in Form  
von Platten, Profilen, Hohlprofilen und Rohren für ei-  
nen Einsatz in der Bauindustrie und/oder Möbelindu-

strie.

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

Zeichnung 1

